

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-16796

(43) 公開日 平成6年(1994)1月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/692	NNM	7107-4 J		
63/85	NMY	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-176858

(22) 出願日 平成4年(1992)7月3日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 実延 一之

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内

(72) 発明者 山田 裕憲

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内

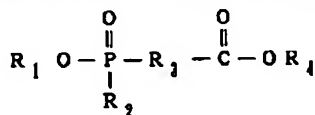
(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリエステル製造法

(57) 【要約】

【目的】 高度な難燃性と白度の良好な繊維を得るに適した難燃性ポリエステルを生産性良く製造する方法を提供すること。

【構成】 下記式で表わされるリン化合物をエチレンテレフタレート系ポリエステルに共重合させるに際し、重縮合触媒として、S b、C o、及びT iの金属化合物を、 $3 \leq T \leq 10$ 、 $15 \leq S \leq 30$ 、 $3 \leq C \leq 15$ 、 $40 \leq 4T + 2C + S \leq 100$ を満足する量添加する。但し、T、S、Cは夫々T i、S b、C oのテレフタル酸成分に対する添加量（ミリモル%）を表わす。

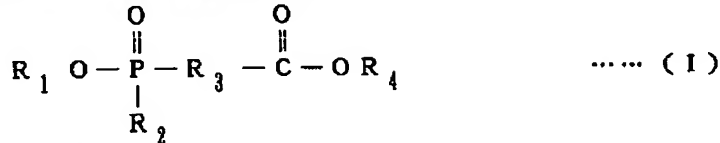


1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンテレフタレート単位を主たる繰り返し単位とし、下記(1)式で表わされるリン化合物がリン原子量として0.5～3.0重量%共重合されたポリエステルを製造するに際し、重縮合触媒としてアン*



(式中、 R_1 、 R_4 は夫々炭素数が1～21のアルキル基、アリール基、モノヒドロキシアルキル基又は水素原子、 R_2 は炭素数が1～6のアルキル基又はアリール基、 R_3 は炭素数が1～10のアルキレン基を表わす)

(a) $3 \leq T \leq 10$ (b) $15 \leq S \leq 30$ (c) $3 \leq C \leq 15$ (d) $40 \leq 4T + 2C + S \leq 100$

(式中、 T 、 S 及び C は夫々重縮合触媒として添加するチタン化合物、アンチモン化合物及びコバルト化合物のテレフタル酸成分に対する添加量(ミリモル%)を表わす)

【発明の詳細な説明】

【0001】

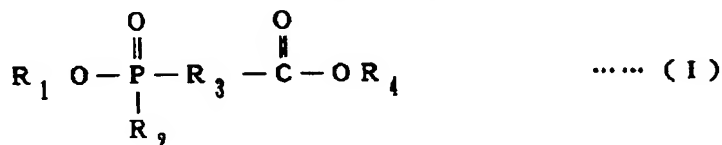
【産業上の利用分野】本発明は難燃性ポリエステルの製造法に関する。さらに詳しくは、高度な難燃性と良好な色相とを兼ね備えた繊維を得るに適した難燃性ポリエステルを生産性良く製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年安全性指向の高まりと共に、ポリエステル繊維に高度な難燃性を付与することが求められている。かかる要求に対して、従来、(1)ポリエステル製造時に難燃剤成分を共重合させる方法、(2)ポリエステル製造から紡糸までの段階で難燃剤を配合する方法、(3)ポリエステル繊維を難燃剤を含有する処理剤で処理する方法等が提案されている。

【0003】これらの方法のなかでは、繊維の風合の低下、製糸時の難燃剤のにじみ出しによる製糸性の低下並びに繊維の後加工あるいは洗濯における難燃性の低下が少ないといった観点より(1)の共重合させる方法が好ましく、また難燃剤としては、燃焼時にハロゲンガス等の有毒ガスが発生し難いといったことから、リン化合物が安全性上好ましいとされている。

【0004】



【0009】(式中、 R_1 、 R_4 は夫々炭素数が1～21のアルキル基、アリール基、モノヒドロキシアルキル

*チモン化合物、コバルト化合物及びチタン化合物を、下記式(a)～(d)を同時に満足する量添加することを特徴とする難燃性ポリエステルの製造法。

【化1】

※【発明が解決しようとする課題】しかるに、リン化合物としてリン酸エステル等の三官能のエステル形成性化合物を共重合する方法(特公昭49-22958号公報等)では、白度の良好なポリエステルが得られるものの、共重合割合を増加させるとゲル化を生じ易くなるため充分な量共重合できず、難燃性が不充分となる欠点があり、一方、特定の2官能エステル形成性リン化合物を共重合させる方法(特公昭53-13479号公報)では、ゲル化の問題なく共重合量を増加できるので充分な難燃性が得られるものの、ポリエステル製造時の重合速度が遅く、且つ色相の良好なポリエステルが得難いといった問題があった。

【0005】本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、高度な難燃性と良好な色相とを兼ね備え、難燃性ポリエステル繊維を製造するに適したポリエステルを生産性良く製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の2官能性リン化合物をポリエステルに共重合する際、特定の重縮合触媒を特定量組み合わせる用いることにより難燃性とポリマー色相との両問題を同時に解決できることを見出し本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明によれば、エチレンテレフタレート単位を主たる繰り返し単位とし、下記(1)式で表わされるリン化合物がリン原子量として0.5～3.0重量%共重合されたポリエステルを製造するに際し、重縮合触媒としてアンチモン化合物、コバルト化合物及びチタン化合物を、下記式(a)～(d)を同時に満足する量添加することを特徴とする難燃性ポリエステルの製造法、

【0008】

【化2】

基又は水素原子、 R_2 は炭素数が1~6のアルキル基又はアリール基、 R_3 は炭素数が1~10のアルキレン基を表わす)

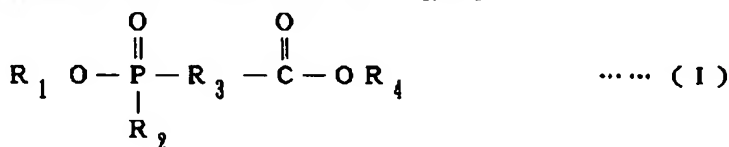
(a) $3 \leq T \leq 10$

(b) $15 \leq S \leq 30$

(c) $3 \leq C \leq 15$

(d) $40 \leq 4T + 2C + S \leq 100$

(式中、T、S及びCは夫々重合触媒として添加するチタン化合物、アンチモン化合物及びコバルト化合物のテレフタル酸成分に対する添加量(ミリモル%)を表わす)*10



【0012】式中、 R_1 、 R_4 は、炭素数が1~21のアルキル基、アリール基、モノヒドロキシアルキル基、又は水素原子であり、 R_2 は炭素数が1~6のアルキル基、又はアリール基であり、 R_3 は炭素数が1~10のアルキレン基である。好ましく用いられる具体例としては、例えば(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸とエチレングリコールとのエステル、(2-カルボキシエチル)エチルホスフィン酸、(2-メトキシカルボニルエチル)メチルホスフィン酸、[2-β-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチル]メチルホスフィン酸、(2-メトキシカルボニルエチル)メチルホスフィン酸メチル等をあげることができ、これらは単独で使用しても、併用してもよく、またこれらの化合物をさらに縮合させたものでもよい。

【0013】かかるリン化合物の共重合量は、得られるポリエステル中のリン原子含有量が0.3~3.0重量%、好ましくは0.6~2.0重量%となるようにする。リン化合物の共重合量が上記範囲未満の場合には難燃性が劣り、一方上記範囲を越える場合にはポリエステルの物性が大きく低下するので好ましくない。

【0014】次にかかるリン化合物をポリエステルに共重合するには、ポリエステル製造の任意の段階で添加すればよいが、重縮合反応後期の段階では重縮合時間が延長するので、エステル化反応もしくはエステル交換反応が実質的に終了した時点から、重縮合反応の初期までの間で添加することが望ましい。また、リン化合物はあらかじめジオール成分あるいは他の溶媒にし分散・溶解させておいてもよく、さらにはジオール成分とあらかじめ加熱反応させた後添加してもよい。

【0015】本発明においては、上記リン化合物を添加した後重縮合反応せしめる際に、重縮合触媒としてアンチモン化合物、コバルト化合物、及びチタン化合物を特定割合で併用する点に最大の特徴を有する。すなわち、下記(a)~(d)式を満足する割合で用いることが肝

*す)が提供される。

【0010】以下に本発明を詳細に説明する。本発明というポリエステルは、エチレンテレフタレート単位を主たる繰返し単位とし、難燃成分として下記一般式(1)で表わされる二官能性リン化合物が共重合されたポリエステルを主たる対象とするが、本発明の目的を阻害しない範囲内で他の共重合成分を共重合してもかまわない。

【0011】

【化3】

要である。

(a) $3 \leq T \leq 10$

(b) $15 \leq S \leq 30$

(c) $3 \leq C \leq 15$

20 (d) $40 \leq 4T + 2C + S \leq 100$

【0016】ここで、T、S及びCは、夫々重合触媒として添加するチタン化合物、アンチモン化合物及びコバルト化合物の量であり、テレフタル酸成分に対する割合(ミリモル%)を表わす。チタン化合物の添加量が上記範囲未満の場合には重縮合反応速度が遅くなり、一方上記を越える場合には得られるポリマーの色調が低下する(ハンター型色差計によるb値が高くなる)ので好ましくない。

30 【0017】また、アンチモン化合物の添加量が前記範囲未満の場合には重縮合反応が遅くなり、一方上記範囲を越える場合には得られるポリマーのハンター型色差計によるL値が低下するので好ましくなく、コバルト化合物の添加量が前記範囲未満の場合には、得られるポリマーの色調についてb値が高くなり、逆に越える場合にはb値が低くなりすぎるとともにL値も低下する傾向にあるので好ましくない。

【0018】さらに、T、S及びCが前記(d)式を満足せず $4T + 2C + S$ が上記範囲未満の場合には重縮合反応速度が不充分となり、一方上記範囲を越える場合には得られるポリマーの色調が悪化するので好ましくない。

【0019】本発明においては、上記重縮合触媒の添加時期についても、重縮合反応開始前であれば特に限定されず、従来公知の方法に準じて行なえばよい。例えば、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとをエステル交換触媒として酢酸マンガンを添加し、徐々に昇温しながらエステル交換反応せしめ、得られた反応生成物に前記(1)式で表わされるリン化合物とともに上記重縮合触媒を添加し、次いで徐々に1mmHg以下の高真空にしながら昇温して250~300℃の温度で重縮合反応

を行なう事によって製造できる。

【0020】なお、本発明にかかる難燃性ポリエステル
の製造方法では、一般的に使用されている添加物、例え
ばエーテル結合抑制剤であるテトラエチルアンモニウム
ハイドロオキシサイド、つや消剤である二酸化チタン、そ
の他難燃助剤、カーボンブラック、制電剤、熱安定剤な
どを併用添加する事も可能である。

【0021】

【発明の作用・効果】従来、高度な難燃性と機械的特性
とを同時に満足させるために、二官能のエステル形成性
リン化合物をポリエチレンテレフタレートに共重合する
方法が例えば特公昭53-13479号公報等に提案され
ている。しかし、ここで用いられているリン化合物
は、ポリエチレンテレフタレートとの共重合性が低いた
めと推定され、ポリエチレンテレフタレートを重縮合さ
せる際に通常用いられているアンチモン重縮合触媒単独
では重縮合反応時間が長くなり、充分高重合度のポリエ
ステルを得ようとする、ポリマーの色調が悪化する
(ハンター色差計によるL値が低くなり、またb値が大
きくなる)といった問題があった。

【0022】これに対して、本発明の製造法において
は、その詳細な理由は不明であるが、チタン、アンチモ
ン及びコバルトの化合物を特定の割合で用いることによ
り、重縮合反応速度が改善され、重縮合反応時間を短縮
できるといった作用とあいまって、得られるポリマーの
色調は著しく改善される。

【0023】したがって、本発明による難燃性ポリエス
テルからは、例えば機械的特性に優れ、且つ白度も良好
で高度な難燃性を有するポリエステル繊維を容易に得る
ことができ、その工業的価値は極めて大である。

【0024】

【実施例】以下、実施例を挙げてさらに詳細に説明する
が、本発明はこれに限定されるものではない。なお実施
例中の部は重量部を示す。また各種特性は下記の方法に
より評価した。

【0025】(1) 固有粘度 $[\eta]$

オルソクロルフェノールを溶媒として30℃で測定し、
その相対粘度から常法により求めた。

【0026】(2) 色調(L値、b値)

重合体の色調を表わすL値及びb値はハンター型色差計
を用いて測定した値であり、L値が大きい程白度が向上
していることを示し、b値が大きい程黄色味の強いこと
を示している。即ち、L値が大きく、b値が小さいほど
色調が良好であることを示す。

【0027】(3) リン含有量

得られた重合体のリン原子に由来する蛍光X線を測定
し、その発光強度より算出した。

【0028】(4) 難燃性

限界酸素指数(LOI値)を常法に従って測定評価し

た。

【0029】

【実施例1】テレフタル酸ジメチル100部、エチレン
グリコール54部、酢酸カルシウム0.063部(69
mmol%対テレフタル酸ジメチル)及び酢酸コバルト0.
013部(10mmol%対テレフタル酸ジメチル)を攪拌
機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反
応器に仕込み、140℃から徐々に昇温し、反応の結果
生成するメタノールを系外に留出させながら、エステル
交換反応を行なった。反応開始後3時間で内温は220
℃に達し、メタノール33部が留出した。ここで安定剤
としてトリメチルフォスフェート0.058部(80mm
ol%対テレフタル酸ジメチル)を添加し、10分後に三
酸化アンチモン0.072部(20mmol%対テレフタル
酸ジメチル)及び酢酸チタン0.0045部(5mmol%
対テレフタル酸ジメチル)を添加し、さらに10分後に
リン化合物として2-カルボキシエチルメチルホスフィン
酸とエチレングリコール(1:1重量比)を加熱反応
させて得た生成物6.0部を添加し、さらに10分後に
酸化チタン0.07部を添加した。次いで得られた反応
生成物を攪拌機及びグリコール留出コンデンサーを設け
た反応器に移し、230℃から282℃に徐々に昇温す
るとともに常圧から1mmHgの高真空に圧力を下げなが
ら重縮合反応を行なった。反応系の溶融粘度を追跡し、
 $[\eta]$ が0.660となる時点で重縮合反応を終了し
た。

【0030】重縮合反応に要した時間は210分であ
り、生産性に問題はなかった。また、得られたポリマー
の色調はL値が65.0、b値が4.1と良好であり、
リン含有量は0.685重量%であった。

【0031】引き続き得られたポリマーを常法に従って
紡糸温度285℃で紡糸を行い、1500m/分の速度
で巻き取り未延伸糸を得た。それぞれの未延伸糸を集束
し、延伸糸換算で約50万デニールのトウとした。延伸
糸の残留伸度が約30%になる様に液浴温度75℃で、
延伸倍率3.5倍から4.5倍で液浴延伸を行った。引
続いて165℃の熱ドラム上で約5秒間定長熱処理した
後ケン縮付与し、120℃で乾燥後38mmにカットし短
繊維とした。この短繊維を用いて、通常の方法で紡績糸
を作り、目付250g/m²の平織とし、おのおの18
0℃1分間定長で熱セットを行ない布帛とし難燃性評価
結果を表1に示した。

【0032】

【実施例2～5、比較例1～8】使用する重縮合触媒を
表1に記載の如く変更する以外は実施例1と同様にして
ポリマーを得た。結果を表1にあわせて示す。

【0033】

【表1】

	重縮合触媒				重縮合 反応時間 (分)	ポリマー特性				可燃性 LOI	
	T	S	C	4T+2C+S		[η]	L	b	L-b リン含有量 (wt%)		
実施例 1	5	20	10	60	210	0.660	65.0	4.1	60.9	0.685	25.4
	2	3	25	47	219	0.662	65.0	3.6	61.4	0.696	26.1
	3	8	15	77	198	0.666	65.9	4.7	61.2	0.698	26.3
	4	3	20	42	228	0.663	65.2	3.5	61.7	0.687	26.0
比較例 1	3	15	3	33	243	0.664	66.3	4.3	62.0	0.695	25.9
	2	2	25	43	222	0.659	65.5	3.5	62.0	0.704	26.0
	3	4	10	42	249	0.662	67.3	4.7	62.6	0.702	26.3
	4	4	25	45	204	0.661	63.5	6.2	57.3	0.710	26.1
5	12	20	10	88	190	0.663	64.5	6.7	57.8	0.696	25.6
6	5	35	10	75	185	0.666	59.0	5.6	53.4	0.697	26.0
7	5	20	18	76	205	0.665	61.0	1.9	59.1	0.688	25.7
実施例 5	9	28	14	92	181	0.660	65.2	3.5	61.7	0.703	26.1
比較例 8	12	35	20	123	201	0.658	61.9	6.9	55.0	0.683	25.9



f

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-016796

(43)Date of publication of application : 25.01.1994

(51)Int.Cl.

C08G 63/692

C08G 63/85

(21)Application number : 04-176858

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 03.07.1992

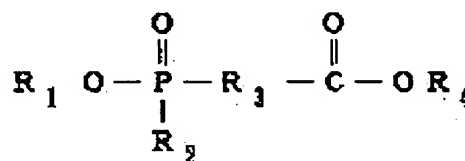
(72)Inventor : SANENOBU KAZUYUKI
YAMADA HIRONORI

(54) PRODUCTION OF FLAME-RETARDANT POLYESTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a flame-retardant polyester useful for fibers excellent in whiteness and productivity by copolymerization of the recurring units of ethylene terephthalate and a prescribed amount of a specific phosphorus compound under specialized conditions.

CONSTITUTION: The copolymerization of the recurring units mainly comprising the ethylene terephthalate unit with 0.5 to 3.0wt.% (based on the P atomic weight) of a phosphorus compound of the formula (R₁, R₄ are 1 to 21 C alkyl, aryl, monohydroxyalkyl, H; R₂ is 1 to 6 C alkyl, aryl; R₃ is 1 to 10 C alkylene) is effected together with an antimony compound, a cobalt compound and a titanium compound in such amounts (based on the terephthalic acid component in millimole %) as they satisfy the expressions: (i) 3≤T≤10, (ii) 15≤S≤30, (iii) 3≤C≤15, (iv) 40≤4T+2C+S≤100 where T, S and C are titanium, antimony and cobalt compounds) to prepare oligomers. Then, the polycondensation reaction of the oligomers is carried out in the presence of a catalyst to give the objective polyester.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3071568

[Date of registration]

26.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

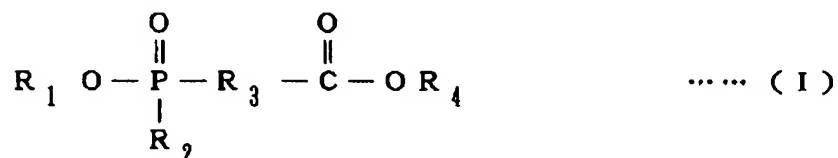
Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacturing method of the fire-resistant polyester which faces manufacturing the polyester with which copolymerization of the main phosphorus compounds which consider as a unit repeatedly and are expressed with the following (I) type was carried out 0.5- 3.0% of the weight considering the ethylene terephthalate unit as Lynn atomic weight, and is characterized by the thing which are [an antimony compound, a cobalt compound, and a titanium compound] satisfied with coincidence of following formula (a) - (d), and to do for amount addition as a polycondensation catalyst.

[Formula 1]



(the inside of a formula, R1, and R4 -- respectively -- as for the alkyl group of 1-6 or an aryl group, and R3, in the alkyl group of 1-21, an aryl group, a mono-hydroxyalkyl radical or a hydrogen atom, and R2, a carbon number expresses [a carbon number / a carbon number] the alkylene group of 1-10)

(a) $3 \leq T \leq 10$ (b) $15 \leq S \leq 30$ (c) $3 \leq C \leq 15$ (d) $40 \leq 4T+2 \leq C+S \leq 100$ (T, S, and C express among a formula the addition (millimol %) to the terephthalic-acid component of the titanium compound added as a polymerization catalyst, an antimony compound, and a cobalt compound, respectively)

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacturing method of fire-resistant polyester. It is related with the approach of manufacturing the fire-resistant polyester suitable for obtaining the fiber which combines advanced fire retardancy and a good hue in more detail with sufficient productivity.

[0002]

[Description of the Prior Art] Giving advanced fire retardancy to polyester fiber with a safety-oriented rise is called for in recent years. The approach of carrying out copolymerization of the flame-retarder component at the time of (1) polyester manufacture, the approach of blending a flame retarder in the phase from (2) polyester manufacture to spinning, the method of processing (3) polyester fiber by the processing agent containing a flame retarder, etc. are conventionally proposed to this demand.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0003] In these approaches, an approach to carry out copolymerization of (1) to the fall list of the fall of the hand of fiber and the silk manufacture nature of the flame retarder at the time of silk manufacture depended for beginning to bleed from the viewpoint that there are few fire-resistant falls in post processing of fiber or wash is desirable, and as a flame retarder, since it said that it was hard to generate toxic gases, such as halogen gas, at the time of combustion, phosphorus compounds are made desirable on safety.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, by the approach of copolymerizing the ester plasticity compound of three organic functions, such as phosphoric ester, as phosphorus compounds (Japanese Patent Publication No. No. 22958 [49 to] official report etc.) Amount copolymerization cannot be carried out. enough, since it will become easy to produce gelation if a copolymerization rate is made to increase, although the good polyester of white degree is obtained -- There is a fault which becomes inadequate [fire retardancy] and, on the other hand, by the approach (Japanese Patent Publication No. No. 13479 [53 to] official report) of carrying out copolymerization of the specific 2 organic-functions ester plasticity phosphorus compounds Since gelation is satisfactory and the amount of copolymerization was increased, although sufficient fire retardancy was acquired, there was a problem that the good polyester of a hue was difficult to get, slow [the rate of polymerization at the time of polyester manufacture].

[0005] This invention cancels the trouble of the above-mentioned conventional technique, combines advanced fire retardancy and a good hue, and aims at offering the approach of manufacturing the polyester suitable for manufacturing fire-resistant polyester fiber with sufficient productivity.

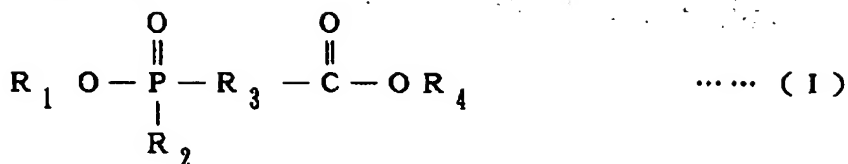
[0006]

[Means for Solving the Problem] the time of copolymerizing specific 2 functionality phosphorus compounds in polyester, as a result of inquiring wholeheartedly, in order that this invention persons may attain the above-mentioned purpose -- a specific polycondensation catalyst -- specific ***** -- it found out that both the problems of fire retardancy and a polymer hue were solvable to coincidence with things, and this invention was reached.

[0007] Namely, the manufacturing method of the fire-resistant polyester which faces manufacturing the polyester with which copolymerization of the main phosphorus compounds which consider as a unit repeatedly and are expressed with the following (I) type was carried out 0.5- 3.0% of the weight considering the ethylene terephthalate unit as Lynn atomic weight according to this invention, and is characterized by the thing which are [an antimony compound a cobalt compound, and a titanium compound] satisfied with coincidence of following formula (a) - (d), and to do for amount addition as a polycondensation catalyst, [0008]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Formula 2]



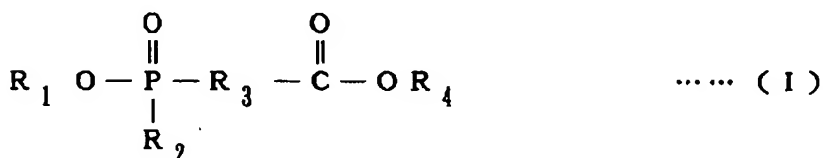
[0009] (the inside of a formula, R1, and R4 -- respectively -- as for the alkyl group of 1-6 or an aryl group, and R3, in the alkyl group of 1-21, an aryl group, a mono-hydroxyalkyl radical or a hydrogen atom, and R2, a carbon number expresses [a carbon number / a carbon number] the alkylene group of 1-10)

(a) $3 \leq T \leq 10$ (b) $15 \leq S \leq 30$ (c) $3 \leq C \leq 15$ (d) $40 \leq 4T+2$ $C+S \leq 100$ (T, S, and C express among a formula the addition (millimol %) to the terephthalic-acid component of the titanium compound added as a polymerization catalyst, an antimony compound, and a cobalt compound, respectively) is offered.

[0010] This invention is explained below at a detail. Although the polyester as used in the field of this invention sets the polyester with which copolymerization of the main bifunctional phosphorus compounds which consider as a unit repeatedly and are expressed with the following general formula (I) as a fire-resistant component was carried out in the ethylene terephthalate unit as the main object, it may copolymerize other copolymerization components within limits which do not check the purpose of this invention.

[0011]

[Formula 3]



[0012] The inside of a formula, R1, and R4 A carbon number is the alkyl group of 1-21, an aryl group, a mono-hydroxyalkyl radical, or a hydrogen atom, and it is R2. A carbon number is the alkyl group of 1-6, or an aryl group, and it is R3. A carbon number is the alkylene group of 1-10. As an example used preferably, for example (2-carboxy ethyl) Methyl phosphinic acid, The ester of methyl phosphinic acid and ethylene glycol, (2-carboxyl ethyl) Ethyl phosphinic acid, methyl (2-methoxy carbonylethyl) phosphinic acid, (2-carboxy ethyl) By the ability raising [2-beta-hydroxy ethoxycarbonyl ethyl] methyl phosphinic acid, methyl (2-methoxy carbonylethyl) phosphinic acid methyl, etc., these could be used independently, or could be used together, and condensation of these compounds could be carried out further.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0013] It is made for the Lynn atom content in the polyester with which the amount of copolymerization of these phosphorus compounds is obtained to become 0.6 - 2.0 % of the weight preferably 0.3 to 3.0% of the weight. Since the physical properties of polyester fall greatly in fire retardancy is inferior when the amount of copolymerization of phosphorus compounds is under the above-mentioned range, and crossing the above-mentioned range on the other hand, it is not desirable.

[0014] Next, since polycondensation time amount extends in the phase of a polycondensation reaction anaphase although what is necessary is just to add in the phase of the arbitration of polyester manufacture in order to copolymerize the phosphorus compounds to apply in polyester, it is desirable to add from the time of an esterification reaction or an ester exchange reaction being completed substantially before the early stages of a polycondensation reaction. moreover, phosphorus compounds are beforehand used as a diol component or other solvents, you could make it distribute and dissolve and the pyrogenetic reaction of them was further carried out to the diol component beforehand -- adding after mixing may be carried out.

[0015] In this invention, in case a polycondensation reaction is carried out after adding the above-mentioned phosphorus compounds, it has the greatest description at the point which uses together an antimony compound, a cobalt compound, and a titanium compound at a specific rate as a polycondensation catalyst. That is, it is important to use at a rate of satisfying a (following a) - (d) type.

(a) $3 \leq T \leq 10$ (b) $15 \leq S \leq 30$ (c) $3 \leq C \leq 15$ (d) $40 \leq 4T + 2C + S \leq 100$ [0016] Here, T, S, and C are the amounts of the titanium compound added as a polymerization catalyst, respectively, an antimony compound, and a cobalt compound, and express the rate (millimol %) to a terephthalic-acid component. When a polycondensation reaction rate becomes slow when the addition of a titanium compound is under the above-mentioned range, and exceeding the above on the other hand, it is not desirable at that (b value by the hunter mold color difference meter becomes high) to which the color tone of the polymer obtained falls.

[0017] Moreover, since it is in the inclination for L value to also fall while b value becomes low too much, in b value's becoming high about the color tone of the polymer obtained when the addition of a cobalt compound is said under range preferably, since L value by the hunter mold color difference meter of the polymer obtained when a polycondensation reaction becomes slow when the addition of an antimony compound is said under range, and crossing the above-mentioned range on the other hand falls and exceeding conversely, it is not desirable.

[0018] Furthermore, since the color tone of the polymer obtained gets worse in T, S, and C not satisfying the aforementioned (d) formula, but a polycondensation reaction rate's becoming inadequate when $4T + 2C + S$ is under the above-mentioned range, and crossing the above-mentioned range on the other hand, it is not desirable.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0019] What is necessary is not to be limited but just to carry out also with the addition stage of the above-mentioned polycondensation catalyst, in this invention, according to a well-known approach conventionally, especially if it is before polycondensation reaction initiation. For example, it can manufacture by carrying out a temperature up and performing a polycondensation reaction at the temperature of 250-300 degrees C, adding the above-mentioned polycondensation catalyst to the acquired resultant with the phosphorus compounds expressed with the aforementioned (1) formula, and making [carry out an ester exchange reaction, adding manganese acetate and carrying out a temperature up gradually by making dimethyl terephthalate and ethylene glycol into an ester interchange catalyst,] it it gradually subsequently to the high vacuum of 1 or less mmHg.

[0020] In addition, it is also possible to carry out concomitant use addition of the additive currently generally used, for example, the tetraethylammonium hydroxide which is an ether linkage inhibitor, the titanium dioxide which is a ***** agent, other fire-resistant assistants, carbon black, an antielectric agent, the thermostabilizer, etc. by the manufacture approach of the fire-resistant polyester concerning this invention.

[0021]

[Function and Effect of the Invention] In order to satisfy advanced fire retardancy and an advanced mechanical property to coincidence conventionally, the approach of copolymerizing the ester plasticity phosphorus compounds of two organic functions in polyethylene terephthalate is proposed by for example, the Japanese Patent Publication No. No. 13479 [53 to] official report etc. however, the antimony polycondensation catalyst usually used in case the phosphorus compounds used here are presumed because copolymerization nature with polyethylene terephthalate is low and the polycondensation of the polyethylene terephthalate is carried out -- if, and polycondensation reaction time tends to become long and it is going to obtain sufficiently high-polymer polyester, the color tone of a polymer will get worse -- ** (L value by the hunter color difference meter becomes low, and b value becomes large) -- there was a said problem.

[0022] On the other hand, in the manufacturing method of this invention, although the detailed reason is unknown, by using the compound of titanium, antimony, and cobalt at a specific rate, a polycondensation reaction rate is improved and the color tone of the polymer from which operation and the interval that polycondensation reaction time can be shortened are obtained improves remarkably.

[0023] Therefore, it excels in a mechanical property, and the polyester fiber which has fire retardancy good [white degree] and advanced can be easily obtained from the fire-resistant polyester by this invention, and the industrial value is size very much.

[0024]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Example] Although an example is given and being hereafter explained further to a detail, this invention is not limited to this. In addition, the section in an example shows the weight section. Moreover, the following approach estimated various properties.

[0025] (1) Intrinsic viscosity $[\eta]$

It was measured at 30 degrees C, having used the orthochromatic KURORU phenol as the solvent, and it asked for it with the conventional method from the relative viscosity.

[0026] (2) Color tone (L value, b value)

L value and b value showing the color tone of a polymer are a value measured using the hunter mold color difference meter, it is shown that white degree is improving, so that L value is large, and it is shown that the yellow taste is so strong that b value is large. That is, it is shown that a color tone is so good that L value is large and b value is small.

[0027] (3) the fluorescence X-rays originating in the Lynn atom of the Lynn content profit **** polymer were measured, and it computed from the luminescence reinforcement.

[0028] (4) According to the conventional method, measurement evaluation of the fire-resistant limiting oxygen index (LOI value) was carried out.

[0029]

[Example 1] The dimethyl terephthalate 100 section, the ethylene glycol 54 section, the calcium acetate 0.063 section (69mmol% pair dimethyl terephthalate), and the cobaltous acetate 0.013 section (10mmol% pair dimethyl terephthalate) were taught to the reactor which formed the agitator, the fractionating tower, and the methanol distillate capacitor, the temperature up was gradually carried out from 140 degrees C, and the ester exchange reaction was performed, making the methanol generated as a result of a reaction distill out of a system. Inside ** amounted to 220 degrees C in 3 hours after reaction initiation, and the methanol 33 section distilled. It is a stabilizer here. the trimethyl phosphate 0.058 section (80mmol% pair dimethyl terephthalate) -- adding -- after 10 minutes -- the antimony-trioxide 0.072 section (20mmol% pair dimethyl terephthalate) and the acetic-acid titanium 0.0045 section (5mmol% pair dimethyl terephthalate) -- adding -- further -- the product 6.0 section which was made to carry out the pyrogenetic reaction of 2-carboxy ethyl methyl phosphinic acid and the ethylene glycol (1:1-fold quantitative ratio) as phosphorus compounds after 10 minutes, and was obtained -- adding -- further -- the titanium oxide 0.07 section was added after 10 minutes. Subsequently, the acquired resultant was moved to the reactor which formed the agitator and the glycol distillate capacitor, and the polycondensation reaction was performed, lowering a pressure to the high vacuum of 1mmHg from ordinary pressure, while carrying out the temperature up to 282 degrees C gradually from 230 degrees C. The melt viscosity of the system of reaction was pursued, and the polycondensation reaction was ended when $[\eta]$ was set to 0.660.

[0030] The time amount which the polycondensation reaction took is 210 minutes, and it was

THIS PAGE BLANK (USPTO)

satisfactory for productivity. Moreover, the color tone of the obtained polymer had [L value] 65.0 and b value as good as 4.1, and the Lynn content was 0.685 % of the weight.

[0031] According to the conventional method, spinning was performed at the spinning temperature of 285 degrees C, the polymer obtained succeedingly was rolled round the rate for 1500m/, and non-extended yarn was obtained. It converged and each non-extended yarn was made into about 500,000-denier tow by extension yarn conversion. At the liquid bath temperature of 75 degrees C, liquid bath extension was performed from 3.5 times as many draw magnification as this at 4.5 times so that the residual ductility of extension yarn might become about 30%. After carrying out fixed-length heat treatment for about 5 seconds by 165-degree C heat drum lifting succeedingly, the Ken ***** was carried out, and it cut into 38mm after desiccation at 120 degrees C, and considered as the staple fiber. Using this staple fiber, spun yarn is made by the usual approach and it is eyes 250 g/m2. It considered as plain weave, and the heat set was respectively performed with fixed-length one for 180-degree-C 1 minute, it considered as the textile, and the fire-resistant evaluation result was shown in Table 1.

[0032]

[Examples 2-5, the examples 1-8 of a comparison] The polymer was obtained like the example 1 except changing the polycondensation catalyst to be used into Table 1 like a publication. A result is united and shown in Table 1.

[0033]

[Table 1]

	重合条件				ポリマー特性				特性値
	T	S	C	4T+2C+S 反応時間 (分)	[η]	L	b	L-b リン含量 (wt%)	LOI
実施例1	5	20	10	60	0.661	65.0	4.1	60.9	25.4
2	3	25	5	11	0.662	65.0	3.6	61.4	26.1
3	8	15	15	11	0.666	65.9	4.7	61.2	26.3
4	3	20	5	11	0.663	65.2	3.5	61.7	26.0
比較例1	3	15	3	11	0.664	66.3	4.1	62.2	25.9
2	2	25	5	11	0.659	65.5	3.5	62.0	26.0
3	4	10	8	11	0.662	67.3	4.7	62.6	26.3
4	4	25	2	15	0.661	63.5	4.2	59.3	26.1
5	12	20	10	60	0.663	64.5	4.7	59.8	25.6
6	5	25	10	75	0.665	59.0	5.6	53.4	26.0
7	5	20	18	71	0.665	61.0	4.9	56.1	25.7
実施例5	9	20	14	91	0.669	65.2	3.5	61.7	26.1
比較例8	12	25	20	113	0.658	61.9	4.9	57.0	25.9

THIS PAGE BLANK (USPTO)